



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶: B01J 20/26, A61L 15/60, C08F 220/04, 220/58, C08L 33/02, 33/26, C09K 17/22</p>	A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/18890</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 29. Mai 1997 (29.05.97)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/05074</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 18. November 1996 (18.11.96)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 195 43 368.8 21. November 1995 (21.11.95) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): STOCK-HAUSEN GMBH & CO. KG [DE/DE]; Bäckerpfad 25, D-47805 Krefeld (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HOUBEN, Jochen [DE/DE]; Margeritenstrasse 209, D-47906 Kempen (DE).</p> <p>(74) Anwalt: KLÖPSCH, Gerald; An Groß St. Martin 6, D-50667 Köln (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, CZ, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>	
<p>(54) Title: WATER-ABSORBING POLYMERS WITH IMPROVED PROPERTIES, PROCESS FOR THE PREPARATION AND USE THEREOF</p> <p>(54) Bezeichnung: WASSERABSORBIERENDE POLYMERE MIT VERBESSERTEN EIGENSCHAFTEN, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG UND DEREN VERWENDUNG</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to powdery absorption agents for water and aqueous liquids based on water-swellaable but not water soluble polymerisates which are cross-linked and comprise monomers carrying partially neutralised, monoethylenically unsaturated acid groups, optionally other monomers copolymerisable therewith and optionally polymers suitable as a graft base. Said polymerisates are prepared using a cross-linker combination from I. 40-90 % by moles of $\text{CH}_2=\text{CHR}^5\text{-CO-(OCHR}^3\text{-CHR}^3)_z\text{O-CH}_2\text{-CHR}^5\text{-CH}_2$ and II. 10-60 % by moles of $\text{R}^1\text{-[O(CHR}^3\text{-CHR}^3\text{O)}_u\text{-CO-R}^2\text{]}_x$, where R^1 is a polyvalent C2-10-alkyl, R^2 is a linear or branched C2-10 alkenyl, R^3 is H, CH_3, C_2H_5, R^5 is H, CH_3, x is 2-6, u is 0-15, z is 3-20. Subsequent surface cross-linkage results in a property combination of a high level of retention, a high level of absorption under pressure, a low number of soluble components and rapid fluid absorption. The polymerisates are used in structures such as nappies for absorbing body fluids, in cables conducting current or light, or for growing plants.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Die Erfindung betrifft pulverförmige Absorptionsmittel für Wasser und wäßrige Flüssigkeiten auf Basis wasserquellbarer, jedoch nicht wasserlöslicher Polymerisate, die vernetzt sind und aus teilneutralisierten, monoethylenisch ungesättigten Säuregruppen tragenden Monomeren, gegebenenfalls weiteren, damit copolymerisierbaren Monomeren und gegebenenfalls als Pfropfgrundlage geeigneten Polymeren aufgebaut sind. Diese Polymerisate werden unter Verwendung einer Vernetzermkombination aus I. 40-90 Mol-% $\text{CH}_2=\text{CHR}^5\text{-CO-(OCHR}^3\text{-CHR}^3)_z\text{O-CH}_2\text{-CHR}^5\text{-CH}_2$ und II. 10-60 Mol-% $\text{R}^1\text{-[O(CHR}^3\text{-CHR}^3\text{O)}_u\text{-CO-R}^2\text{]}_x$ mit R^1: mehrwertiges C2-10-Alkyl; R^2: linear oder verzweigt C2-10-Alkenyl; R^3: H, CH_3, C_2H_5; R^5: H, CH_3; x: 2-6; u: 0-15; z: 3-20 hergestellt. Durch oberflächliche Nachvernetzung wird eine Eigenschaftskombination aus hoher Retention, hoher Absorption unter Druck, niedrigen löslichen Anteilen und einer schnellen Flüssigkeitsaufnahme erreicht. Die Polymerisate werden in Konstruktionen wie Windeln zur Aufnahme von Körperflüssigkeiten, in strom- oder lichtleitenden Kabeln und bei der Pflanzenaufzucht verwendet.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Wasserabsorbierende Polymere mit verbesserten Eigenschaften, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung

Die Erfindung betrifft pulverförmige Absorptionsmittel für Wasser und wässrige Flüssigkeiten auf Basis wasserquellbarer, aber nicht wasserlöslicher Polymere. Diese vernetzten Polymerisate auf Basis säuregruppenhaltiger Monomere werden durch die Verwendung einer speziellen Kombination aus zwei Vorvernetzern und einem Nachvernetzer erhalten und zeigen bislang nicht erreichte Eigenschaftskombinationen aus hoher Retention, hoher Absorption unter Druck, niedrigen löslichen Anteile und einer schnellen Flüssigkeitsaufnahme.

Bei den kommerziell verfügbaren superabsorbierenden Polymeren handelt es sich im Wesentlichen um vernetzte Polyacrylsäuren oder vernetzte Stärke/Acrylsäure-Propfocopolymerisate, bei denen die Carboxylgruppen teilweise mit Natrium- und/oder Kalium-Ionen neutralisiert sind.

Solche Polymere finden ihren Einsatz z.B. in Hygieneartikeln, die Körperflüssigkeiten wie z.B. Urin aufsaugen können oder in Materialien zur Umhüllung von Kabeln. Dort nehmen sie unter Quellung und Ausbildung von Hydrogelen große Mengen an wässrigen Flüssigkeiten und Körperflüssigkeiten, wie z.B. Urin oder Blut auf. Ferner ist es notwendig, daß die aufgenommene Flüssigkeitsmenge unter dem anwendungstypischen Druck zurückgehalten wird. Im Zuge der technischen Weiterentwicklung der superabsorbierenden Polymere hat sich das Anforderungsprofil an diese Produkte über die Jahre hinweg deutlich verändert. Während in der Entwicklung der Superabsorber zunächst allein das sehr hohe Quellvermögen bei Kontakt mit Flüssigkeit im Vordergrund stand, hat sich später gezeigt, daß es nicht nur auf die Menge der absorbierten Flüssigkeit ankommt, sondern auch auf die Festigkeit des gequollenen Gels. Retention einerseits und Festigkeit des gequollenen Gels andererseits stellen jedoch gegenläufige Eigenschaften dar, wie bereits aus der US 3 247 171 bekannt ist. Das bedeutet, daß Polymere mit besonders hoher Retention nur eine geringe Festigkeit des gequollenen Gels aufweisen mit der Folge, daß das Gel unter einem angewendeten Druck (z.B. Körperdruck) deformierbar ist und die weitere Flüssigkeitsaufnahme verhindert. Diese spezifische Absorptionseigenschaft, die im angelsächsischen Sprachgebrauch "absorption under pressure" (AUP) heißt, wird z.B. in der US 5 314 420 beschrieben.

Im Zuge der gestiegenen Anforderungen an Superabsorber im Hygienebereich hat es sich herausgestellt, daß die ursprüngliche Belastung von 21 g/cm² (0,3 psi) nicht mehr dem erwünschten Eigenschaftsstandard entspricht, wie er für Inkontinenzprodukte bzw. für Windel-

konstruktionen mit niedrigem Fluffgehalt und hohen Mengen Superabsorber erforderlich ist. Demzufolge werden heute Druckbelastungen von 49 g/cm^2 (0,7 psi) gefordert.

Dem Fachmann sind zwar Methoden bekannt, wie z.B. Produkte mit einer hohen Retention oder einer hohen Absorption oder niedrigen löslichen Anteilen oder mit einer schnellen Wasseraufnahme hergestellt werden können aber die gleichzeitige Einstellung aller dieser vier positiven Eigenschaften war mit den bisher bekannten Rezepturen nicht möglich. So ist es dem Fachmann wohl bekannt, daß eine Erhöhung der Vernetzerkonzentration Produkte mit niedrigen löslichen Anteilen ergibt, gleichzeitig führt dies aber zu Produkten mit niedriger Retention. Umgekehrt führt die Absenkung der Vernetzerkonzentration zwar zu Produkten mit hohen Retentionen aber ebenso zu hohen löslichen Anteilen und bedingt durch das Gelblocking zu einer langsamen Wasseraufnahme.

Der Versuch in der US-Re 32.649 Produkte mit hohem Gelvolumen, hoher Gelstärke und niedrigen löslichen Anteilen zu erhalten, führte nur bei Verwendung des das carcinogene Acrylamid abspaltenden Vernetzers Methylenbisacrylamid zu den erwünschten Produkteigenschaften. Eine Verwendung von solchen Produkten in Hygieneartikeln ist deshalb nicht möglich.

Neben einem hohen Niveau der Retention und Flüssigkeitsaufnahme unter Druck müssen Superabsorber einen möglichst geringen Anteil an löslichen Polymerketten enthalten. Diese entstehen aufgrund unvollkommener Vernetzung während der Polymerisation. Im Anwendungsfall werden diese löslichen Anteile im gequollenen Polymerkörper nicht vollständig zurückgehalten. Dies führt zu einer Leistungsverminderung des Superabsorbers, da die Flüssigkeit in der Windel nicht mehr gleichmäßig verteilt wird und kann darüber hinaus im Extremfall zu einem Austreten dieser löslichen Anteile aus der Windelkonstruktion, verbunden mit einem schleimigen Gefühl auf der Haut führen. Nach der Lehre der EP 312 952 ist es für eine gute Stabilität des gequollenen Gels, sowie für eine hohe Aufnahmegeschwindigkeit und eine hohe Wasseraufnahme unabdingbar, daß das Polymer niedrige lösliche Anteile aufweist. Als Grenzwert für niedrige lösliche Anteile wurden z.B. in der US Re 32,649 17% nach 16 Stunden angegeben, was aufgrund der inzwischen vonstatten gegangenen Entwicklung zu dünneren Windeln mit höherem Superabsorberanteil pro Windel als zu hoch angesehen werden muß. Ein Wert von 12% oder besser noch 10% nach 16 Stunden sollte bei modernen Superabsorbent realisiert werden.

Eine weitere Anforderung an Superabsorber in solchen Sanitärartikeln mit erniedrigtem Fluff- und erhöhtem Superabsorberanteil ist die Eigenschaft, Flüssigkeit bereits im Moment des Auftretens sehr schnell aufzunehmen, da die Pufferwirkung des Fluffanteils deutlich verringert ist. Die US 5 314 420 lehrt eine Methode zur Herstellung eines schneller saugenden Superabsorbers durch die Zugabe von Natriumcarbonat. Hierbei tritt offenbar nur eine physikalische Strukturveränderung der Superabsorber ein, die eine schnellere Sauggeschwindigkeit bewirkt, die anderen Grundeigenschaften des Polymers jedoch nicht verbessert. Eine Behandlung der Oberfläche mit einem tensidartigen Material zur Erhöhung der Wasseraufnahmegeschwindigkeit, wie in der WO 93/24153 beschrieben, scheitert an dem für die Praxis wichtigen Rewetverhalten, d.h. der Eigenschaft des superabsorbierenden Polymers einmal aufgenommene Flüssigkeit dauerhaft zu speichern. Dies wird durch das Vorhandensein von Tensiden empfindlich gestört.

Der WO 94/09043 liegt die Aufgabenstellung zugrunde, neue superabsorbierende Polymere mit einem für wässrige Flüssigkeiten erhöhten Aufnahmevermögen, auch unter Druckbelastung bereitzustellen. Sie beschreibt als Lösung dieser Aufgabe doppelt vernetzte Superabsorber, deren Herstellung in der ersten Stufe die Vorvernetzung während der Polymerisation mit Methylenbisacrylamid, Bis(acrylamido)essigsäure, Allylacrylat, Allylmethacrylat, Estern bzw. Amiden mit endständigen Vinyl- und Allylfunktionen oder hoch ethoxyliertem Trimethylolpropantriacyrylat vorsieht und in der zweiten Stufe die entstandenen Polymerpartikel an der Oberfläche mit einem Vernetzer beschichtet und dann vernetzt. Bei diesem, an sich bereits bekannten Verfahren, sind die bevorzugten Oberflächenvernetzer Polyhydroxyverbindungen, die zusammen mit Wasser oder Wasser/Lösungsmittelgemischen aufgebracht und bei erhöhten Temperaturen (175-230°C) zur Reaktion gebracht werden, nachdem zuvor die Feuchtigkeit des Polymergels der ersten Stufe teilweise entfernt wurde.

Durch die Kombination eines der genannten primären Vernetzer mit den sekundären Oberflächenvernetzern sollen angeblich einzigartige Produkteigenschaften bezüglich der Retention und der Flüssigkeitsaufnahme unter Druck erreicht werden, wodurch die vorteilhafte Anwendung in Hygieneartikeln, bei denen die absorbierenden Polymere beträchtliche Mengen an Flüssigkeit aufsaugen und auch unter Druckbelastung zurückhalten müssen, gegeben ist. Die für moderne Windelkonstruktionen wichtige Forderung nach einer schnellen Flüssigkeitsaufnahme wird durch diese Produkte aber nicht erfüllt.

Die WO 93/21237 beschreibt superabsorbierende Polymere, die mit ungesättigten Estern von Polyalkylglykolen vernetzt sind und die in einem Nacherhitzungsprozeß eine Eigenschaftsverbesserung bezüglich Retention und Flüssigkeitsaufnahme unter niedrigem Druck 21 g/cm² (0.3 psi) auf jeweils 25 g/g erlangen. Ethoxyliertes Trimethylolpropantriacyrat ist der bevorzugte Vernetzer, wobei die Anzahl der EO-Einheiten pro Polyglykolkette zwischen 2 und 7 liegen kann. Gemäß den Ausführungen in dieser Schrift führt die Verwendung von nicht oder nur gering ethoxyliertem Trimethylolpropantriacyrat zu wesentlich schlechteren Eigenschaften der damit vernetzten Superabsorber. Die beschriebenen Produkte erfüllen nicht die heutzutage gestellten Anforderungen bezüglich der Absorption unter höherem Druck bei 49 g/cm² (0.7 psi). In der Abbildung 13 auf Seite 8/8 der WO 93/21237, die den Verlauf der Flüssigkeitsaufnahme unter Druck für verschiedene Druckbelastungen darstellt, zeigt sich ganz klar die Schwäche der dort beschriebenen Polymere, deren Meßwerte von ca. 18 g/g im interessanten Druckbelastungsbereich von 63 g/cm² (0.9 psi) völlig unbefriedigend sind. Dies gilt um so mehr, als die Meßwerte an einer völlig unüblichen Siebfraction von 300 - 600 µm ermittelt wurden, die per se höhere Meßwerte ergibt, als die praxisübliche Siebfraction von 150 - 800 µ.

Die US 5 314 420 hatte es sich zur Aufgabe gestellt, Produkte zur Verfügung zu stellen, die in der Lage sind, die Flüssigkeit sehr schnell aufzunehmen. Dies gelingt durch Zusatz eines carbonathaltigen Blähmittels zur Monomerlösung und anschließender Nachvernetzung des gebildeten Polymers. In dieser Schrift wird die Möglichkeit angedeutet, mehrere bevorzugte Vernetzer zu kombinieren, eine Problemlösung zur gleichzeitigen Erhöhung von Retention, Absorption unter Druck und Aufnahmegeschwindigkeit sowie Reduzierung von löslichen Anteilen wird nicht gegeben.

Mit den bislang hergestellten Produkten ließen sich die Eigenschaften hohe Retention, hohe Absorption unter Druck und schnelle Flüssigkeitsaufnahme bei gleichzeitig niedrigen löslichen Anteilen noch nicht kombinieren.

Ein weiteres Problem bei der Herstellung von superabsorbierenden Polymeren ist die relativ schlechte Löslichkeit vieler Standardvernetzer in der wäßrigen Monomerlösung bei den niedrigen Temperaturen des Polymerisationsstarts von z.T. deutlich unter 20°C. Bei diesen Temperaturen wird die wässrige Monomerlösung bei Verwendung der üblichen Vernetzer, wie Trimethylolpropantriacyrat, Diethylenglykoldiacrylat, Tetraethylenglykoldimethacrylat oder Allylmethacrylat, um nur einige Beispiele zu nennen, trüb. Diese trübe Lösung weist darauf hin, daß die Vernetzer nicht homogen gelöst vorliegen, was bei der nachfolgenden Polymeri-

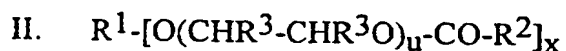
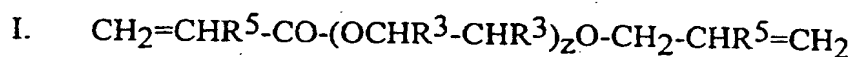
sation zu einer unregelmäßigen Vernetzung und damit zu einem minderwertigen Produkt führt.

Um diese Problematik zu umgehen schlägt die DE-OS 41 38 408 vor, zu der Monomerlösung ein nicht einpolymerisierbares Tensid zuzusetzen, um den ansonsten schlecht löslichen Vernetzer gleichmäßiger zu verteilen. Dieses Vorgehen hat aber zwei entscheidene Nachteile. Zum Einen schäumt die tensidhaltige Monomerlösung beim Ausblasen mit Stickstoff derart stark, daß der Ausblasevorgang zur Entfernung des störenden Sauerstoffs aus der Monomerenlösung länger dauert, als ohne Tensidzusatz. Zum Anderen begünstigen die Tenside im Polymer den Wiederaustritt des aufgenommenen Wassers, was zu der ungewünschten Erscheinung des Rewets führt und das Produkt für einen Einsatz in Hygieneartikeln disqualifiziert, da es aufgenommene Flüssigkeit wieder zu leicht abgibt.

Eine andere Lösung des beschriebenen Problems lehrt die WO 93/21237, in der (Meth)acrylsäureester von hochethoxylierten Polyglykolen, wobei ethoxyliertes Trimethylpropan bevorzugt ist, als Vernetzer gewählt werden. Diese Produkte sind je nach Oxethylierungsgrad in der Monomerlösung löslich und damit gleichmäßig verteilt, was demzufolge Produkte mit den erwünscht niedrigen löslichen Anteilen ergibt. Nachteilig an diesen Vernetzern ist es jedoch, daß beim nachvernetzten Produkt keine Retentionen von über 30 g/g, sowie die Absorption unter Druck (21 g/cm^2) nicht über einen Wert von 28 g/g (Tabelle 1) hinauskommt. Die Verwendung von nicht oder nur gering ethoxylierten Vernetzern ist nicht möglich, da sie in diesem System schlechte Werte, speziell bei den löslichen Anteilen hervorrufen. Darüber hinaus gibt die Schrift keine Lösung bezüglich einer Verbesserung der Saugkraft des Absorbers an.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, für die Herstellung von superabsorbierenden Polymeren Vernetzer oder Vernetzerkombinationen bereitzustellen, die ohne weitere Hilfsstoffe in der Monomerenlösung löslich sind und die bei nachvernetzten Polymeren zu guten Retentionen und Absorptionen unter Druck führen und gleichzeitig niedrige lösliche Anteile von weniger als 12 % (16h-Wert) ergeben und damit Produkte mit schneller Wasseraufnahme bereitzustellen. Gleichzeitig sollte auf Vernetzer verzichtet werden, die wie z.B. Methylenbisacrylamid das carcinogene Acrylamid abspalten oder die wie z.B. Ethylenglykoldimethacrylsäureester eine Sensibilisierung hervorrufen können.

Es wurde überraschenderweise gefunden, daß Superabsorber auf Basis säuregruppengruppenhaltiger Monomeren, die mittels einer Kombination aus zwei verschiedenen, an sich bekannten Vorvernetzern I und II



mit

R^1 : mehrwertiges C2-10-Alkyl,

R^2 : linear oder verzweigt C2-10-Alkenyl,

R^3 : H, CH_3 , C_2H_5 ,

R^5 : H, CH_3 ,

x: 2-6,

u: 0-15,

z: 3-20

und einer anschließenden Nachvernetzung hergestellt werden, zu Produkten führt, die eine Retention von über 30 g/g, einer Absorption unter Druck von über 20 g/g, löslichen Anteilen (16h) von unter 12 % und gleichzeitig noch eine schnelle Flüssigkeitsaufnahme, ausgedrückt durch eine Schwellgeschwindigkeit von unter 40 sec aufweisen.

Der Vorvernetzer I, ein (Meth)acrylsäureester eines Polyglykolmono(meth)allylethers, enthält eine (Meth)allylfunktion, eine (Meth)acrylsäureesterfunktion und eine zwischen diesen beiden Funktionen eingeschobene hydrophile Kette, die aus mindestens drei, vorzugsweise 5 bis 20, besonders bevorzugt 8-12 Glykoleinheiten besteht. Als Glykoleinheiten kommen sowohl Ethylenglykol als auch Propylenglykoleinheiten, einzeln oder gemischt in Frage, wobei bei Mischungen sowohl Random- als auch Blockalkoxylate in Frage kommen. Die Verwendung von gemischten Ethylenglykol/Propylenglykolketten, als auch reinen Propylenglykolketten ist möglich, wobei reine Polyethylenglykolketten bevorzugt werden.

Die beschriebenen Vorvernetzer vom Typ I lassen sich beispielsweise nach der in der US 4 618 703 beschriebenen Prozedur oder durch Direktveresterung mit einem Überschuß Acrylsäure bzw. Methacrylsäure (Beispiele 4 - 9) herstellen. Die so erhaltenen Ester können roh, d.h. in Gegenwart des eingesetzten Katalysators und der im Überschuß eingesetzten

(Meth)acrylsäure gelagert und weiterverarbeitet werden. Für höhere Reinheitsanforderungen oder zwecks längerer Lagerung ist es auch möglich, die Ester wie in der US 4618 703 beschrieben, zu waschen und destillativ von leichtsiedenden Bestandteilen zu reinigen. Der Veresterungsgrad sollte über 90, besser über 95% liegen, da freie Hydroxylfunktionen zunächst nichts zur Verbesserung der anwendungstechnischen Eigenschaften beitragen und bei einer angeschlossenen Nachvernetzung zur Absenkung der Retention führen.

Beim Vorvernetzer II, einem (Meth)acrylsäureester von Polyhydroxyverbindungen, handelt es sich um mehrfachfunktionelle Alkohole, deren Alkoholfunktionen zu (Meth)acrylsäureestern umgesetzt wurden. Als solche Polyhydroxyverbindungen kommen z.B. Trimethylolpropan, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin, Pentaerythrit oder deren ethoxylierten Homologe wie z.B. Polyethylenglykol in Frage. Eingeschlossen sind auch solche Ester, bei denen ein Teil der Hydroxylgruppen unverestert geblieben ist, wie dies bei technischen Produkten der Fall sein kann. Insbesondere ist es auch möglich, als Vernetzer II sonst in der Monomerlösung schlecht lösliche (Meth)acrylsäureester, wie Trimethylolpropantriacrylat, Trimethylolpropan-3EO-triacrylat, Ethylenglykoldiacrylat, Diethylenglykoldimethacrylat einzusetzen, da diese vom Vernetzer I in Lösung gehalten werden.

Die Vorvernetzer vom Typ II sind kommerziell erhältlich. Das in den Beispielen verwendete Craynor CN 435 ist der Triacrylsäureester des 15-EO-Trimethylolpropans, das verwendete Craynor SR 351 ist der Triacrylsäureester von Trimethylolpropan. Beides sind Produkte der Cray-Valley-Company.

Der Vorvernetzer I wird mit 40-90, bevorzugt 40-80, besonders bevorzugt 60-80 Molprozent bezogen auf die Mischung der Vernetzer und der Vorvernetzer II mit 10-60, bevorzugt 20-60, besonders bevorzugt 20-40 Molprozent bezogen auf das Vernetzergemisch eingesetzt. In Bezug auf die ungesättigte saure Monomerkomponente wird diese Vorvernetzerkombinationen in Konzentrationen von 0,1-2%, vorzugsweise 0,3 - 1,0 Gew% eingesetzt.

Beide Vorvernetzertypen für sich alleine sind dem Durchschnittsfachmann für die Herstellung von vernetzten Polyacrylaten bekannt. Insbesondere die Möglichkeit der Verwendung von (Meth)acrylsäureestern von Polyglykolmonoallylethern ist in den US-Patenten 4 076 663, 4 654 039, 4 906 717, 5 154 713 und 5 314 420 erwähnt. Allerdings ist aus der US 4 654 039, US 5 154 713, US 5 314 420 und US 4 076 663 die Möglichkeit der vorteilhaften Kombination des Vorvernetzertyps I mit dem Vorvernetzertyp II nicht zu entnehmen. Lediglich in der US 4 906 717 wird die Möglichkeit der Kombination mehrerer Vernetzertypen, unter denen in

einer umfangreichen Liste auch die erfindungsgemäßen sind, erwähnt, ohne die Vorteile einer solchen Kombination offenzulegen oder Ausführungsbeispiele zu geben. Insbesondere sind die Vorteile dieser Vernetzerkombination in der Kombination mit der erfindungsgemäßen Nachvernetzung nicht erwähnt und erkannt worden.

Die beschriebenen Vorvernetzerkombination zeigt den überraschenden Vorteil, daß auch schwer lösliche Vernetzerkomponenten II durch die Anwesenheit von I solubilisiert werden und dadurch ihre Wirksamkeit voll entfalten können, ohne daß das Rewet-Verhalten durch das Vorhandensein nicht einpolymerisierter Tenside wie bei der DE 41 38 408 negativ beeinflußt wird.

Die erfindungsgemäßen Superabsorber werden durch das Verfahren der nachträglichen Oberflächenvernetzung in ihrem Eigenschaftsprofil verbessert, insbesondere auch in ihrer Flüssigkeitsaufnahme unter Druck, da das bekannte Phänomen des "gel blocking" unterdrückt wird, bei dem angequollenen Polymerteilchen miteinander verkleben und eine weitere Flüssigkeitsaufnahme und Flüssigkeitsverteilung in der Windel behindern. Während der Nachvernetzung werden die Carboxylgruppen der Polymermoleküle an der Oberfläche der Superabsorberteilchen mit Vernetzungsmitteln unter erhöhter Temperatur vernetzt. Erfindungsgemäße Verfahren zur Nachvernetzung sind in mehreren Schriften, wie z.B. der DE 40 20 780, der EP 317 106 und der WO 94/9043 beschrieben. Die dem Fachmann z.B. aus der US 5 314 420, Seite 8, Zeile 3-45 bekannten Nachvernetzungsmittel können erfindungsgemäß alle vorteilhaft in Kombination mit der Vorvernetzerkombination I und II eingesetzt werden. Diese Verbindungen enthalten in der Regel mindestens zwei funktionelle Gruppen. Dabei sind Alkohol-, Amin-, Aldehyd-, Glycidyl- und Epichlorfunktionen bevorzugt, wobei auch Vernetzermoleküle mit mehreren verschiedenen Funktionen denkbar sind. Bevorzugt wird eines der folgenden Nachvernetzungsmittel eingesetzt: Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykol, Glycerin, Polyglycerin, Propylenglykol, Diethanolamin, Triethanolamin, Polypropylenoxyd, Blockcopolymere aus Ethylenoxyd und Propylenoxyd, Sorbitanfettsäureester, ethoxylierte Sorbitanfettsäureester, Trimethylolpropan, ethoxyliertes Trimethylolpropan, Pentaerythrit, ethoxyliertes Pentaerythrit, Polyvinylalkohol, Sorbit, Ethylencarbonat, Propylencarbonat und Polyepoxide wie etwa Ethylenglykoldiglycidylether. Besonders bevorzugt wird mit Ethylencarbonat als Nachvernetzungsmittel gearbeitet. Das Nachvernetzungsmittel wird in einer Menge von 0,01 bis 30 Gewichtsprozent, bevorzugt 0,1-10 Gewichtsprozent, besonders bevorzugt 0,1-1 Gewichtsprozent bezogen auf das nachzuvernetzende Polymer eingesetzt.

Das erfindungsgemäße Polymerisationsverfahren kann durch verschiedene Bedingungen initiiert werden, wie z.B. durch Bestrahlung mit radioaktiven, elektromagnetischen oder ultravioletten Strahlen oder durch Redoxreaktion zweier Verbindungen, wie z.B. Natriumhydrogensulfit mit Kaliumpersulfat oder Ascorbinsäure mit Wasserstoffperoxid.

Auch der thermisch ausgelöste Zerfall eines sogenannten Radikalstarters wie beispielsweise Azobisisobutyronitril, Natriumpersulfat, t-Butylhydroperoxid oder Dibenzoylperoxid ist als Polymerisationsstart einsetzbar. Ferner ist die Kombination von mehreren der vorgenannten Methoden denkbar. In der vorliegenden Erfindung wird vorzugsweise der Polymerisationsstart durch die Redoxreaktion zwischen Wasserstoffperoxid und Ascorbinsäure ausgelöst und durch den thermisch initiierten Zerfall von Natriumpersulfat und/oder 2,2'-Azobis(2-methylpropionamid) dihydrochlorid vollendet.

Für die Polymerisation der erfindungsgemäßen Superabsorber kommen mehrere Verfahren in Frage, z.B. Massepolymerisation, Lösungspolymerisation, Spraypolymerisation, inverse Emulsionspolymerisation und inverse Suspensionspolymerisation. Bevorzugt wird die Lösungspolymerisation in Wasser als Lösungsmittel durchgeführt. Die Lösungspolymerisation kann kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen. Die Patentliteratur weist ein breites Spektrum an Variationsmöglichkeiten hinsichtlich der Konzentrationsverhältnisse, Temperaturen, Art und Menge der Initiatoren als auch der Nachkatalysatoren auf. Typische Verfahren sind in den folgenden Patentschriften beschrieben die hiermit durch Verweis Bestandteil des erfindungsgemäßen Herstellverfahrens werden sollen: US 4 286 082, DE 27 06 135, US 4 076 663, DE 35 03 458, DE 40 20 780, DE 42 44 548, DE 43 23 001, DE 43 33 056, DE 44 18 818.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden, Säuregruppengruppen enthaltenden ungesättigten Monomere sind beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Isocrotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Vinylsulfonsäure 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure sowie deren Alkali- und/oder Ammoniumsalze. Zur Modifizierung der Polymereigenschaften können optional bis zu 40 Gew.% weitere Comonomere, bezogen auf die sauren Monomere, wie etwa Acrylamid, Methacrylamid, und oder deren Salze verwendet werden. Ferner ist es auch möglich, daß Kombinationen der oben erwähnten Monomeren eingesetzt werden, sowie Kombinationen der oben erwähnten Monomeren mit nichtionischen, hydrophilen Monomeren, wie z.B. (Meth)allylalkohol, und die Mono(Meth)acrylsäureester von mehrwertigen Alkoholen oder Oxethylaten. Bevorzugt werden jedoch Acrylsäure, Methacrylsäure bzw. deren Alkali- oder Ammoniumsalze eingesetzt, besonders bevorzugt wird Acrylsäure und deren Natrium- und/oder Kaliumsalz eingesetzt.

Die Neutralisation der sauren Monomeren in dem erfindungsgemäßen Polymerisationsverfahren kann auf verschiedene Art und Weise durchgeführt werden. Zum einen kann die Polymerisation entsprechend der Lehre der US 4 654 039 direkt mit den sauren Monomeren durchgeführt werden, wobei die Neutralisation dann anschließend im Polymergel erfolgt. Zum anderen und bevorzugt werden die sauren Monomerebestandteile vor der Polymerisation zu 25-95%, bevorzugt 50-80% neutralisiert und liegen dann bereits bei Beginn der Polymerisation als Natrium-, und/oder Kalium und/oder Ammoniumsalze vor. Zur Neutralisation werden bevorzugt solche Basen verwendet, die keinen negativen Einfluß auf die spätere Polymerisation haben. Bevorzugt wird Natron- oder Kalilauge und oder Ammoniak, besonders bevorzugt Natronlauge, genommen, wobei ein Zusatz von Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat oder Natriumbicarbonat einen zusätzlichen positiven Effekt ausüben kann, wie die US 5 314 420 und die US 5 154 713 lehren. Diese teilneutralisierte Monomerlösung wird vor dem Start der Polymerisation bei der adiabatischen Lösungspolymerisation auf eine Temperatur von unter 30°C, bevorzugt unter 20°C heruntergekühlt. Bei den anderen erwähnten Verfahren sind nach dem Stand der Technik auch andere Temperaturen bekannt und üblich.

Die erfindungsgemäßen Polymerisate können wasserlösliche Polymere als Pfropfgrundlage in Mengen bis zu 30 Gew.%, bezogen auf die Summe der vorhandenen Monomere, enthalten. Dazu zählen unter anderem teil- oder vollverseifte Polyvinylalkohole, Stärke oder Stärkederivate, Cellulose oder Cellulosederivate, Polyacrylsäuren, Polyglykole oder deren Gemische. Die Molekulargewichte der als Pfropfgrundlage zugesetzten Polymere müssen an die Gegebenheiten der Polymerisationsbedingungen angepaßt sein. So kann es z.B. im Falle einer wäßrigen Lösungspolymerisation aus Gründen der Viskosität der Polymerisatlösung erforderlich sein, nur niedrig- oder mittelmolekulare Polymere einzusetzen, wohingegen bei der Suspensionspolymerisation dieser Faktor eine untergeordnete Rolle spielt.

Neben Polymerisaten, die durch vernetzende Polymerisation teilneutralisierter Acrylsäure zu erhalten sind, werden bevorzugt solche verwendet, die zusätzliche Anteile von pfpfopolymerisierter Stärke oder von Polyvinylalkohol enthalten.

Die sauren Monomeren sind im Endprodukt mindestens zu 25 Mol% und bevorzugt zu mindestens 50 Mol% und besonders bevorzugt zu 50 bis 80 Mol% neutralisiert. Die Neutralisation wird entweder durch die Zugabe der entsprechenden Alkali- bzw. Ammoniumhydroxyde oder mit den entsprechenden Carbonaten- oder Hydrogencarbonaten ausgeführt. Dabei kann die teilweise Neutralisation bereits schon bei der Herstellung der Monomerlösung, also vor

der Polymerisation oder wie in der US 4 654 039 beschrieben erst an dem fertigen Polymerisat ausgeführt werden. Vorzugsweise wird die teilweise Neutralisation bereits vor der Polymerisation durchgeführt.

Das resultierende Polymer wird getrocknet, gemahlen und auf die für die Einarbeitung in Wegwerfwindeln, Kabelisolierungen oder anderen Produkten jeweils anwendungstechnisch günstige Kornfraktion abgesiebt und dann der Nachvernetzungsreaktion zugeführt. In manchen Fällen hat es sich jedoch auch bewährt, die Nachvernetzer bereits vor der Trocknung des Polymers bzw. vor der Zerkleinerung des teilweise oder überwiegend getrockneten Polymers zuzufügen. Eine erfindungsgemäß durchzuführende Nachvernetzung wird z.B. in der US 4 666 983 und der DE 40 20 780 beschrieben. Der Zusatz der Nachvernetzer erfolgt häufig vorteilhafterweise auch in Form einer Lösung in Wasser, organischen Lösemitteln oder deren Mischungen, insbesondere dann, wenn geringe Mengen an Nachvernetzungsmittel angewandt werden. Geeignete Mischaggregate zum Aufbringen des Nachvernetzungsmittels sind z.B. Patterson-Kelley-Mischer, DRAIS-Turbulenzmischer, Lödigemischer, Ruberg-Mischer, Schneckenmischer, Tellermischer und Wirbelschichtmischer, sowie kontinuierlich arbeitende senkrechte Mischer in denen das Pulver mittels rotierender Messer in schneller Frequenz gemischt wird (Schugi-Mischer). Nachdem der Nachvernetzer mit dem vorvernetzten Polymer vermischt worden ist, wird zur Durchführung der Nachvernetzungsreaktion auf Temperaturen von 120 bis 250 °C, bevorzugt auf 135 bis 200°C und besonders bevorzugt auf 150 bis 185°C erhitzt. Die Zeitdauer der Nacherhitzung ist durch den Punkt begrenzt, bei dem das gewünschte Eigenschaftsprofil des Superabsorbers infolge von Hitzschädigung wieder zerstört wird.

Für die Verarbeitung der Superabsorber werden je nach Anwendungsfall unterschiedliche Siebfraktionen eingesetzt, so z.B. für Windeln zwischen 100 und 1000 mm, bevorzugt zwischen 150 und 850 mm. Diese Kornfraktion wird im allgemeinen durch Mahlung und Siebung vor der Nachvernetzung hergestellt.

Die erfindungsgemäßen hydrophilen Superabsorber finden überall dort ihre Verwendung, wo wäßrige Flüssigkeiten absorbiert werden müssen. Dazu gehören beispielsweise die bereits bekannten Anwendungen für diese Produkte in Hygieneartikeln in Form von Windeln für Kleinkinder und Inkontinenzprodukten für Erwachsene, in Damenbinden, in Wundpflastern, in Lebensmittelverpackungen, im Agrarbereich bei der Pflanzenaufzucht, in Kabelisolierungen, in absorbierenden Flächengebilden aus Papier, wasserlöslichen Polymeren und thermo-

plastischen Kunststoffen und Schäumen, sowie als Wirkstoffträger mit der Aufgabe der zeitlich verzögerten Freisetzung an die Umgebung.

In den folgenden Beispielen wird die Herstellung erfindungsgemäß zu verwendender Vernetzer und die Herstellung und Eigenschaften der erfindungsgemäßen Polymerisate erläutert, in dem Kapitel Prüfmethoden werden die Vorschriften zur Bestimmung der Eigenschaften der Superabsorber beschrieben.

Prüfmethoden

1. Retention (TB)

Die Retention wird nach der in der EP 514 724 (Seite 4, Zeilen 6-22) beschriebenen Methode gemessen.

2. Flüssigkeitsaufnahme unter Druck (AUP)

Die Flüssigkeitsaufnahme unter Druck (AUP bei 0,3 und 0,7 Psi, entsprechend 21 g/cm² bzw. 49 g/cm²) wird nach der in der US 5 314 420 Seite 9, Zeile 28 ff beschriebenen Methode bestimmt, wobei als Messflüssigkeit 0,9%ige Kochsalzlösung verwendet wird.

3. Lösliche Anteile (LA)

Die Löslichen Anteile (1h und 16h) werden wie in der US 4 654 039 beschrieben bestimmt, mit der Ausnahme, daß als Testflüssigkeit statt synthetischem Urin eine 0,9%-ige Kochsalzlösung genommen wird.

4. Schwellgeschwindigkeit (SG)

Die Schwellgeschwindigkeit(SG) des Polymers wird mittels der folgenden Methode bestimmt: Zwanzig (20) Gramm einer synthetischen Urin-Lösung (hergestellt nach US 4 654 039) wird in ein schmales Becherglas eingewogen. Ein (1) Gramm des zu testenden Materials wird in eine breite (5 cm Durchmesser) zylindrische Schale zentral in der Mitte eingewogen. Das Pulver mit den superabsorbierenden Eigenschaften wird durch leichtes Schütteln gleichmäßig über den Boden der Schale verteilt. Die synthetische Urin-Lösung wird mittels eines 1 cm über dem Boden der Schale endenden Trichters mit einem Guß zugegeben und damit die

Zeitmessung in Gang gesetzt. Die Zeitmessung wird beendet, sobald keine freie Flüssigkeit mehr zu erkennen ist.

Beispiele

Beispiel 1: (Umsetzung von Allylalkohol mit 5 mol Ethylenoxid)

464,8 g Allylalkohol (Merck) werden zusammen mit 4 g Natriummethylatlösung (25%-ig) in einem 5l-Autoklaven mit Hubrührer vorgelegt und durch fünfmaliges Aufdrücken von Stickstoff bis auf 5 bar und anschließendes Entspannen auf 1 bar sauerstofffrei gemacht. Unter weiterem Durchleiten von Stickstoff wird der Reaktorinhalt zunächst auf 70°C aufgeheizt, wobei das mit dem Katalysator eingesetzte Methanol entfernt wird. Anschließend wird der Reaktor verschlossen, auf 140°C aufgeheizt und bei einem Gesamtdruck von 3-6 bar 1760 g Ethylenoxid innerhalb 30 Minuten aufgedrückt. Als Produkt werden 2210 g hellgelbe Flüssigkeit erhalten. Kennzahlen siehe Tabelle 1.

Beispiel 2 (Umsetzung von Allylalkohol mit 10 mol Ethylenoxid)

290,5g Allylalkohol (5 mol) werden zusammen mit 2,5 g fester KOH (85%-ig) vorgelegt und wie im Beispiel 1 beschrieben inertisiert. 2200 g Ethylenoxid (50 mol) werden innerhalb einer Stunde bei 4-6 bar und einer Reaktionstemperatur von 140°C aufgedrückt. Als Produkt werden 2480 g hellgelbe Flüssigkeit erhalten. Kenndaten siehe Tabelle 1.

Beispiel 3 (Umsetzung von Allylalkohol mit 20 mol Ethylenoxid)

1495,8 g (3 mol) des Produktes aus Beispiel 2 werden im fünf-Liter-Autoklav vorgelegt, entsprechend der Prozedur aus Beispiel 1 inertisiert und innerhalb 1 Stunde bei 140°C mit 1320 g (30 mol) Ethylenoxid umgesetzt. Man erhält 2805 g eines gelb gefärbten Feststoffs. Kenndaten siehe Tabelle 1.

Tabelle 1: Kennzahlen der hergestellten Ethoxylate

Produkt	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3p
OH-Zahl	204 mg KOH/g	118 mg KOH/g	53 mg KOH/g

Jod-Zahl (Wijs)	91 mg KOH/g	53 mg KOH/g	27 mg KOH/g
Allylalkohol (GC)	2030 ppm	144 ppm	14 ppm
Festpunkt	-15°C	3°C	29°C
Jodfarbzahl	3	7	-
Dichte	1,054 g/ml	1,085 g/ml	-
Viskosität RV 2/10	18 mPas (20°C)	68 mPas (20°C)	-

Beispiel 4: (Acrylsäureestern von 10-EO-Allylalkohol AAA-10):

245 g (0,726 mol) 10-EO-Allylalkohol aus Beispiel 2 werden zusammen mit 155,6 g (2,16 mol) Acrylsäure und 0,8 g p-Methoxyphenol bei 20°C gerührt, bis sich das p-Methoxyphenol vollständig gelöst hat. Anschließend werden 2,2g Schwefelsäure zugegeben und der Ansatz wird bei einem Druck von 800 mbar auf 90°C aufgeheizt. Dabei wird ein gleichmäßiger Luftstrom über eine Gasfritte in den Ansatz eingeleitet. Sobald 90°C erreicht sind, wird das Vakuum auf 400 mbar verschärft, woraufhin der Ansatz anfängt zu destillieren. Nach ca 3-4 Stunden versiegt der Destillatfluß und das Vakuum wird zur Vervollständigung der Reaktion auf 100 mbar verbessert. Nach weiteren 2 Stunden wird der Ansatz abgekühlt und ausgefüllt. Erhalten werden 451 g eines hellgelben Öls. Säurezahl: 69,1 mg KOH/g, Verseifungszahl: 175,6 mg KOH/g, Veresterungsgrad: 99%.

Beispiel 5 (Acrylsäureestern von 5-EO-Allylalkohol, AAA5):

275 g (1 mol) 5 EO Allylalkohol aus Beispiel 1, 0,8 g p-Methoxyphenol, 216,3 g (3 mol) Acrylsäure und 2,0 g Schwefelsäure werden wie im Beispiel 4 umgesetzt. Man erhält 385 g gelbes Öl. Säurezahl: 76,5 mg KOH/g; Verseifungszahl: 237,4 mg KOH/g. Veresterungsgrad 94,5%

Beispiel 6 (Acrylsäureestern von 20 EO-Allylalkohol, AAA20):

445,3 g (0,42 mol) 20-EO-Allylalkohol aus Beispiel 3, 0,8 g p-Methoxyphenol, 216,4 g (3 mol) Acrylsäure und 2,0 g Schwefelsäure werden wie im Beispiel 4 umgesetzt. Man erhält 547 g eines gelbroten Wachses. Säurezahl 68,5 mg KOH/g; Verseifungszahl: 126,1 mg KOH/g. Veresterungsgrad 97%.

Beispiel 7 (Methacrylsäureester von 20-EO-Allylalkohol, MAA20):

445,3 g (0,42 mol) 20-EO-Allylalkohol aus Beispiel 3, 0,8 g p-Methoxyphenol, 385 g (4,53 mol) Methacrylsäure und 4 g konz. Schwefelsäure werden analog dem Beispiel 4 umgesetzt, wobei die Reaktionszeit verdoppelt und das Vakuum am Ende der Reaktion auf 20 mbar verschärft wird. Man erhält 555 g festes Produkt. Säurezahl 103,5 mg KOH/g; Verseifungszahl 158,3 mg KOH/g; Veresterungsgrad 93,9%.

Beispiel 8 (Methacrylsäureester von 5 EO-Allylalkohol, MAA5):

275 g (1 mol) 5-EO-Allylalkohol aus Beispiel 1 werden zusammen mit 0,8 g p-Methoxyphenol, 516,6 g Methacrylsäure (6,08 mol) und 2 g konz. Schwefelsäure analog Beispiel 7 umgesetzt. Erhalten wird eine gelbe Flüssigkeit. Säurezahl: 98,1 mg KOH/g; Verseifungszahl: 247,8 mg KOH/g; Veresterungsgrad 91,6%.

Beispiel 9 (Methacrylsäureester von 10-EO-Allylalkohol, MAA10):

479,5 g (1,01 mol) 10-EO-Allylalkohol aus Beispiel 2, 0,8 g p-Methoxyphenol, 258,3 g (3,04 mol) Methacrylsäure werden zusammen wie im Beispiel 7 umgesetzt. Erhalten werden 680 g eines gelben Öls. Säurezahl: 99,5 mg KOH/g; Verseifungszahl: 196,0 mg KOH/g; Veresterungsgrad 94%.

Die nachfolgend beschriebenen Polymerisationsansätze (**Beispiele 10 - 17 und Vergleichsbeispiele V1 - V5**) werden nach folgender allgemeinen Herstellungsweise durchgeführt:

a) Vorprodukt

In einem zylindrischen Kunststoffgefäß wird eine Monomerlösung aus 265,2 g Acrylsäure und 372,4 g vollentsalztem Wasser sowie der verwendeten Vernetzer angesetzt. Unter Rühren und Kühlen wird mit 206,1 g 50%-iger Natronlauge (70% Neutralisationsgrad) teilneutralisiert. Die Lösung wird auf 7-8°C abgekühlt und mit Stickstoff solange durchperlt, bis der Sauerstoffgehalt in der Monomerenlösung auf einen Wert von unter 0,2 ppm abgesunken ist. Anschließend gibt man 0,3 g Azo-bis (2-amodinopropan) dihydrochlorid gelöst in 10 g voll entnetztem-Wasser, 0,05 g Natriumpersulfat, gelöst in 6 g VE-Wasser, 0,005 g Wasserstoffperoxid (35%-ig) gelöst in 1 g VE-Wasser und 2g Natriumcarbonat hinzu. Danach wird die Polymerisation durch Zugabe von 0,012 g Ascorbinsäure gelöst in 2g Wasser gestartet, worauf eine deutliche Temperaturerhöhung festgestellt wird. Das Polymere wird anschließend gewölft, bei 140°C im Umlufttrockenschrank getrocknet, gemahlen und auf die Kornfraktion 150-850 µm abgeseibt.

Das Beispiel 18 und die Vergleichsbeispiele V6 - V10 wurden nach der zuvor genannten allgemeinen Herstellungsvorschrift polymerisiert, jedoch ohne den Zusatz von Natriumcarbonat.

b) Nachvernetzung:

100 g des gemahlenden und auf 150 - 800 mm abgesiebten Polymeren werden unter kräftigem Durchmischen mit einer Lösung aus 0,5 g Ethylencarbonat und 1,5 g VE-Wasser in einem Mischer der Firma MTI benetzt und anschließend für 30 Minuten in einem Ofen auf eine Temperatur von 180°C erhitzt.

Die Tabelle im Anhang 1 zeigt die Zusammensetzung und die Eigenschaften der Polymerisate gemäß der Beispiele 10 - 18, sowie der Vergleichsbeispiele V1 - V 10.

Man erkennt aus der Tabelle, daß die erfindungsgemäßen Beispiele 10 - 18 Polymerisate mit einer Kombination guter Eigenschaften liefern:

Retention	>30 g/g und
Absorption unter Druck (21 g/cm ²)	>30 g/g und
Absorption unter Druck (49 g/cm ²)	>20 g/g und
Schwellgeschwindigkeit	<40 s und
Lösliche Anteile (16 h)	<12 %

Bei den Vergleichsbeispielen ist es zwar möglich, durch Variation der Vernetzermenge einzelne, aber nicht die Kombination dieser guten Eigenschaften zu erreichen.

So können mit dem Craynor 435-Vernetzer (entsprechend WO 93/21237 und WO 94/9043) je nach Einsatzmenge (V2 und V4) entweder Produkte mit einem guten AUP (49 g/cm²) von 26,7 g/g und noch akzeptablen löslichen Anteilen, dafür aber mit schlechter Retention erhalten werden oder aber ein Produkt mit guter Retention und vertretbarem AUP, dafür aber schlechten löslichen Anteilen. Die Produkte mit nur einem Vernetzer weisen trotz Zusatz von Natriumcarbonat durchweg eine schlechte Schwellgeschwindigkeit auf.

Die Vernetzerkombination aus Trimethylolpropantriacyrlat und Triallylamin des Vergleichsbeispiels V6 wird in der US 5 314 420 als eine zu bevorzugende Kombination angegeben. Aus den Ergebnissen erkennt man, daß weder die Retention, noch die Schwellgeschwindig-

keit, noch die löslichen Anteile die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Polymerisate erreichen.

Aus den Versuchen ohne Zusatz von Natriumcarbonat (Bsp. 18, V8 - V10) erkennt man, daß die erfindungsgemäßen Polymerisate ihr hervorragendes Eigenschaftsprofil beibehalten, d.h. die Verbesserungen bei der Schwellgeschwindigkeit sind gegenüber dem Stand der Technik unabhängig von der Verwendung dieser Komponente. Die Vergleichsbeispiele zeigen ohne den Zusatz von Natriumcarbonat schlechtere Eigenschaften.

Beispiele: Verwendung der erfindungsgemäßen Kombination von Vernetzer I und II

Beisp.	Vernetzer I	Menge	mmol	Vernetzer II	Menge	mmol	Retention	AUP (21 g/cm ²)	AUP (49 g/cm ²)	SG	LA
10	AAA-10EO (Bsp.4)	0,53 g	0,96	SR 351	0,27 g	1,03	30,4 g/g	32,9 g/g	21 g/g	34 s	11,70%
11	AAA-10EO(Bsp.4)	1,06 g	1,92	SR 351	0,14 g	0,52	30 g/g	33 g/g	24,8 g/g	30 s	10,20%
12	AAM-10EO(Bsp.9)	1,06 g	1,99	SR 351	0,14 g	0,52	32,2 g/g	33,0 g/g	25,9 g/g	33 s	11,70%
13	AAA-5EO (Bsp.5)	1,06 g	3,38	SR 351	0,14 g	0,52	31,6 g/g	31,1 g/g	25 g/g	38 s	10,40%
14	AAA-20EO(Bsp.6)	1,06 g	1,1	SR 351	0,14 g	0,52	31,1 g/g	31,3 g/g	23,7 g/g	38 s	11,00%
15	AAM-5EO (Bsp.8)	1,06 g	3,34	SR 351	0,14 g	0,52	31,0 g/g	31,4 g/g	22,5 g/g	39 s	10,20%
16	AAM-20EO(Bsp.7)	1,06 g	1,11	SR 351	0,14 g	0,52	31,4 g/g	30,5 g/g	24,2 g/g	35 s	9,50%
17	AAA-10 EO(Bsp.4)	0,53 g	0,96	CN 435	0,54 g	0,615	32,6 g/g	34,5 g/g	26,1 g/g	34 s	9,30%
18	AAA-10EO(Bsp.4)	0,2	0,36	SR 351	0,27 g	0,31	35,4 g/g	33,5 g/g	25,8 g/g	38 s	9,30%

Vergleichsbeispiele unter Verwendung nur eines Vernetzers

V1	SR 351	0,34 g	1,32		30,9 g/g	27,8 g/g	22,4 g/g	59 s	15,80%
V2	CN 435	0,53 g	0,62		33,3 g/g	35,6 g/g	14,9 g/g	56 s	17,20%
V3	Triallylamin	0,18 g	1,31 g		32,9 g/g	28,4 g/g	17,0 g/g	54 s	18,70%
V4	CN 435	1,06 g	1,23		25,4 g/g	23,9 g/g	26,7 g/g	56 s	14,30%
V5	AAA-10EO (Bsp.4)	1,06	1,99		36,0 g/g	34,8 g/g	20,2 g/g	61 s	15,50%
V8	Triallylamin	0,48 g	3,49		33,0 g/g	29,9 g/g	12,0 g/g	78 s	25,00%
V9	Triallylamin	0,76 g	5,53		30,4 g/g	30,0 g/g	20,6 g/g	67 s	16,50%

Vergleichsbeispiele unter Verwendung zweier Vernetzer außerhalb der erfindungsgemäßen Kombination

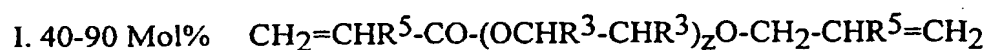
V6	Triallylamin	0,4 g	2,91	SR 351	0,13 g	0,15	28,4 g/g	31,2 g/g	22,5 g/g	45 s	16,20%
V7	Allylmethacrylat	0,53 g	4,21	CN 435	0,54 g	0,615	25,4 g/g	30,2 g/g	25,0 g/g	53 s	6%
V10	AAA-10EO (Bsp.4)	0,4 g	0,74	Triallylamin	0,53 g	3,86	27,8 g/g	25,8 g/g	23,3 g/g	54 s	11,50%

SR 351: Trimethylolpropantriacyrlat der Firma Cray Valley

CN 435: Trimethylolpropan-15EO-Triacyrlat der Firma Cray Valley

Patentansprüche

1. Wäßrige Flüssigkeiten absorbierendes vernetztes Polymerisat, aufgebaut aus teilneutralisierten monoethylenisch ungesättigten Säuregruppen tragenden Monomeren, gegebenenfalls weiteren damit copolymerisierbaren Monomeren und gegebenenfalls als Pfropfgrundlage geeigneten Polymeren dadurch gekennzeichnet, daß es unter Verwendung einer Vernetzer-Kombination aus



mit

R^1 : mehrwertiges C2-10-Alkyl,

R^2 : linear oder verzweigt C2-10-Alkenyl,

R^3 : H, CH_3 , C_2H_5 ,

R^5 : H, CH_3 ,

x: 2-6,

u: 0-15,

z: 3-20

herstellbar ist.

2. Polymerisat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Vernetzer I zu 50-80 Mol % und der Vernetzer II zu 20-50 Mol% bezogen auf die Vernetzermischung eingesetzt wird.

3. Polymerisat nach einem der Ansprüche 1-2, dadurch gekennzeichnet, daß der Vernetzer I zu 60-80 Mol % und der Vernetzer II zu 20-40 Mol% bezogen auf die Vernetzermischung eingesetzt wird.

4. Polymerisat nach einem der Ansprüche 1-3, dadurch gekennzeichnet, daß die Vernetzerkombination in einer Menge von 0,1 - 2,0 Gew. % bezogen auf die Monomeren eingesetzt werden.

5. Polymerisat nach einem der Ansprüche 1-4, dadurch gekennzeichnet, daß die Vernetzerkombination in einer Menge von 0,3 - 1,0 Gew. % bezogen auf die Monomeren eingesetzt werden.
6. Polymerisat nach einem der Ansprüche 1-5, dadurch gekennzeichnet, daß der Vernetzer I in der Polyglykolkette im Gewichtsmittel aus mindestens 3, bevorzugt 5-20 und besonders bevorzugt aus 8-12 Glykoleinheiten besteht.
7. Polymerisat nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die ungesättigten Säuregruppen tragenden Monomeren aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure, Vinyllessigsäure, Vinylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure und 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure ausgewählt sind.
8. Polymerisat nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es 0 bis 40 Gew. %; bezogen auf die säuregruppenenthaltenden Monomeren weitere Comonomere aus der Gruppe (Meth)acrylamid, (Meth)acrylnitril, Vinylpyrrolidon, Hydroxyethylacrylat und Vinylacetamid einpolymerisiert enthält.
9. Polymerisat nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es 0 bis 30 Gew.%, bezogen auf die Summe aller Monomeren an als Propfgrundlage geeigneten wasserlöslichen Polymeren, vorzugsweise Polysaccharide und/oder Polyvinylalkohol enthält.
10. Polymerisat nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es an der Oberfläche mit einem Nachvernetzer vernetzt wurde und diese Nachvernetzung gegebenenfalls mehrfach wiederholt wurde.
11. Polymerisat gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß es an der Oberfläche mit einem Nachvernetzer aus der Gruppe der Polyole, Polyepoxide, Polyamine oder Alkylencarbonate vernetzt wurde.
12. Polymerisat nach einem der Ansprüche 10 und 11, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Retention von mindestens 30 g/g, eine Flüssigkeitsaufnahme unter Druck (49 g/cm^2) von mindestens 20 g/g, lösliche Anteile nach 16 Stunden von höchstens 12 % und eine Schwellgeschwindigkeit von unter 40 sec aufweist.

13. Polymerisat nach einem der Ansprüche 10, 11 und 12, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Flüssigkeitsaufnahme unter Druck (49 g/cm^2) von mindestens 22 g/g aufweist.

14. Polymerisat nach einem der Ansprüche 10, 11 und 12, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Schwellgeschwindigkeit von unter 35 sec aufweist.

15. Polymerisat nach einem der Ansprüche 10, 11 und 12, dadurch gekennzeichnet, daß die löslichen Anteile nach 16 Stunden höchstens 10 % betragen.

16. Verfahren zur Herstellung eines wäßrige Flüssigkeiten absorbierenden, vernetzten Polymerisates nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß eine wäßrige Lösung aus ungesättigten, Säuregruppen tragenden, teilneutralisierten Monomeren und einer Vernetzermischung aus

I. 40-90 Mol% $\text{CH}_2=\text{CHR}^5\text{-CO-(OCHR}^3\text{-CHR}^3)_z\text{O-CH}_2\text{-CHR}^5=\text{CH}_2$

II. 10-60 Mol% $\text{R}^1\text{-[O(CHR}^3\text{-CHR}^3\text{O)}_u\text{-CO-R}^2]_x$

mit

R^1 : mehrwertiges C2-10-Alkyl,

R^2 : linear oder verzweigt C2-10-Alkenyl,

R^3 : H, CH_3 , C_2H_5 ,

R^5 : H, CH_3 ,

x: 2-6,

u: 0-15,

z: 3-20

unter Zusatz von Radikalbildnern nach dem Verfahren einer Lösungs- oder Suspensionspolymerisation zu einem Hydrogel polymerisiert, zerkleinert, getrocknet, gemahlen und gesiebt wird.

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisate mit einem Oberflächenvernetzer behandelt werden und Oberflächenvernetzung bei erhöhter Temperatur durchgeführt wird.

18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächenbehandlung und Vernetzung mehrmals durchgeführt wird.
19. Verwendung der Polymerisate nach einem der Ansprüche 1 bis 15 als Absorptionsmittel für Wasser und wäßrige Flüssigkeiten.
20. Verwendung von Polymerisaten nach einem der Ansprüche 1 bis 15 in Konstruktionen zur Aufnahme von Körperflüssigkeiten.
21. Verwendung von Polymerisaten nach einem der Ansprüche 1 bis 15 als Wasser oder wäßrige Flüssigkeiten absorbierende Komponente in strom -oder lichtleitenden Kabeln, als Komponente in Verpackungsmaterialien, als Bodenverbesserungsmittel und bei der Pflanzenaufzucht.
22. Verwendung von Polymerisaten nach einem der Ansprüche 1 bis 15 in Wasser oder wäßrige Flüssigkeiten absorbierenden, geschäumten oder nicht geschäumten Flächengebilden.
23. Verwendung von Polymerisaten nach einem der Ansprüche 1 bis 15 als Trägersubstanz für Düngemittel oder andere Wirkstoffe, die über einen längeren Zeitraum wieder verzögert an die Umgebung abgegeben werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 96/05074

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁶. B 01 J 20/26, A 61 L 15/60, C 08 F 220/04, C 08 F 220/58,
C 08 L 33/02, C 08 L 33/26, C 09 K 17/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁶. B 01 J, C 08 F, C 08 L, A 61 L, C 09 K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US, A, 5 154 713 (LIND) 13 October 1992 (13.10.92), Column 3, line 34 - column 4, line 5; example; claims (cited in the application)	1-23
A	US, A, 5 314 420 (SMITH et al.) 24 May 1994 (24.05.94), Column 6, line 50 - column 7, line 24; example; claims (cited in the application)	1-23
A	US, A, 4 618 703	1-23

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 February 1997 (26.02.97)

Date of mailing of the international search report

7 April 1997 (07.04.97)

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 96/05074

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>(THANAWALLA et al.) 21 October 1986 (21.10.86), Column 2, line 21 - column 3, line 14; example; claims (cited in the application)</p> <p>US, A, 4 906 717 (CRETENOT et al.) 06 March 1990 (06.03.90), Column 2, line 38 - column 3, line 23; example; claims (cited in the application)</p>	1-23

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. des Abkürzungen
PCT/EP 96/05074

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

B 01 J 20/26, A 61 L 15/60, C 08 F 220/04, C 08 F 220/58,
C 08 L 33/02, C 08 L 33/26, C 09 K 17/22Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK⁶

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)

B 01 J, C 08 F, C 08 L, A 61 L, C 09 K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US, A, 5 154 713 (LIND) 13 October 1992 (13.10.92), Spalte 3, Zeile 34 - Spalte 4, Zeile 5; Beispiele: Ansprüche (in der Beschreibung genannt).	1-23
A	US, A, 5 314 420 (SMITH et al.) 24 May 1994 (24.05.94), Spalte 6, Zeile 50 - Spalte 7, Zeile 24; Beispiele; Ansprüche (in der Beschreibung genannt).	1-23
A	US, A, 4 618 703	1-23

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☐ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"A" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26 Februar 1997

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

- 7. 04. 97

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

TENGLER e.h.

III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>(THANAWALLA et al.) 21 October 1986 (21.10.86), Spalte 2, Zeile 21 - Spalte 3, Zeile 14; Beispiele; Ansprüche (in der Beschreibung genannt).</p> <p>--</p>	1-23
	<p>US, A, 4 906 717 (CRETENOT et al.) 06 March 1990 (06.03.90), Spalte 2, Zeile 38 - Spalte 3, Zeile 23; Beispiele; Ansprüche (in der Beschreibung genannt).</p> <p>-- -----</p>	

ANHANG

zum internationalen Recherchen-
bericht über die internationale
Patentanmeldung Nr.

ANNEX

to the International Search
Report to the International Patent
Application No.

ANNEXE

au rapport de recherche inter-
national relatif à la demande de brevet
international n°

PCT/EP 96/05074 SAE 146B15

In diesem Anhang sind die Mitglieder
der Patentfamilien der im obenge-
nannten internationalen Recherchenbericht
angeführten Patentdokumente angegeben.
Diese Angaben dienen nur zur Unter-
richtung und erfolgen ohne Gewähr.

This Annex lists the patent family
members relating to the patent documents
cited in the above-mentioned inter-
national search report. The Office is
in no way liable for these particulars
which are given merely for the purpose
of information.

La présente annexe indique les
membres de la famille de brevets
relatifs aux documents de brevets cités
dans le rapport de recherche inter-
national visé ci-dessus. Les renseigne-
ments fournis sont donnés à titre indica-
tif et n'engagent pas la responsabilité
de l'Office.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument Patent document cited in search report Document de brevet cité dans le rapport de recherche	Datum der Veröffentlichung Publication date Date de publication	Mitglied(er) der Patentfamilie Patent family member(s) Membre(s) de la famille de brevets	Datum der Veröffentlichung Publication date Date de publication
US A 5154713	13-10-92	EP A1 538983 JP A2 523737B US A 5118719	28-04-93 17-09-93 02-06-92
US A 5314420	24-05-94	DE C0 69401325 EP A1 644207 EP B1 644207 JP A2 7185331 US A 538983 US A 5451613 US A 5462972	13-02-97 22-03-95 02-01-97 25-07-95 21-03-95 19-09-95 31-10-95
US A 4618703	21-10-86	JP A2 62084119 JP B4 7064926 JP A2 7309920	17-04-87 12-07-95 28-11-95
US A 4906717	06-03-90	AT E 39259 CA A1 1274341 DE C0 3566807 EP A1 188963 EP B1 188963 ES A1 3550437 ES A5 3550437 ES A1 8707980 FR A1 2575479 FR B1 2575479 JP T2 62501367 WO A1 8604070	15-12-88 18-09-90 19-01-89 30-07-86 14-12-88 01-09-87 23-09-87 16-11-87 04-07-86 27-02-87 04-06-87 17-07-86

THIS PAGE BLANK (USPTO)